

PREPARATION OF STYRENE POLYMER

Patent number: JP9208616
Publication date: 1997-08-12
Inventor: SAWAMOTO MITSUO; UEGAKITO MASAMI; KOTANI YUZO
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- **International:** C08F4/70; C08F12/04
- **European:**
Application number: JP19960015231 19960131
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP9208616

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a styrene polymer which enables the mol.wt. of a resultant polymer to be easily regulated by polymerizing a styrene compd. in the presence of a polymn. initiator comprising a complex of a group 8 metal of the periodic table, a specified aluminum compd., and a halogenated compd.

SOLUTION: A polymn. initiator comprising a complex (A) of a group 8 metal of the periodic table [e.g. dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium], an aluminum compd. (B) represented by formula I (wherein L1, L2, and L3 represent an alkyl, an alkoxy, an aryl, an aryloxy, or a halogen) (e.g. triisopropoxyaluminum), and a compd. (C) represented by formula II (wherein X1 represents a halogen; and X2, X3, and X4 represent a halogen, H, an alkyl, an aryl, or an org. group contg. a hetero atom) (e.g. carbon tetrachloride) and/or a halogenated sulfonyl compd. represented by formula III (wherein R represents a hydrocarbon; and X represents a halogen) (e.g. benzenesulfonyl chloride) is prepd. A styrene compd. is polymerized in the presence of this polymn. initiator to obtain a styrene polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

EST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208616 ✓

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/70 12/04	M F G		C 0 8 F 4/70 12/04	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9-15231	(71) 出願人	000005969 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月31日	(72) 発明者	澤本 光男 京都府京都市左京区静海市原町920番地の23
		(72) 発明者	上垣外 正己 京都府京都市左京区浄土寺南田町27番地大文字ハイツ255
		(72) 発明者	小谷 雄三 京都府京都市上京区仁和寺街道千本西入ル五番町158番地の2・コスモトウディ407
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 スチレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】生成ポリマーの分子量が規制できるスチレン類のリビング重合による製造方法を提供することにある。

【解決手段】周期律表第8族金属錯体及び、特定のアルミニウム化合物と、特定の置換基を有する炭化水素化合物及び／又は特定のハロゲン化スルホニル化合物からなる重合開始剤の存在下に、スチレン類を重合させることによるスチレン系重合体の製造方法の特徴とする。

	(2) 特開平9-208616
【特許請求の範囲】 【請求項1】下記(A)、(B)及び(C)	* (A) 周期律表第8族金属錯体、(B) 下記一般式 (1)
$A_1 L_1 L_2 L_3$ <p>(L_1、L_2及びL_3は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基及びハロゲン原子から選ばれたものであり、互いに同一でも異なってもよい)で表す</p> $C X_1 X_2 X_3 X_4$	<p>(1)</p> <p>※される化合物、並びに、(C) 下記一般式(2)で表される化合物及び/又は下記一般式(3)で表される化合物、</p> <p>(2)</p>
<p>(式中、X_1はハロゲン原子を示し、X_2、X_3及びX_4はそれぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アリール基及びヘテロ原子を有する有機基からなる群から選ば</p> $R S O_2 X$	<p>★れるものを示し、互いに同一でも異なってもよい)で表される化合物、</p> <p>(3)</p>
<p>(式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子を示す)で表されるハロゲン化スルホニル化合物、からなる重合開始剤の存在下に、スチレン類を重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法。</p> <p>【発明の詳細な説明】</p> <p>【0001】</p>	<p>☆であるが、フリーラジカルの不安定性のため、その生長末端が重合停止や移動や再結合等の副反応を起こしやすく、そのため、分子量の制御が困難であった。</p> <p>【0003】</p>
<p>【発明の属する技術分野】本発明はスチレン類の新規なリビング重合による製造方法に関するものである。より詳細には、分子量の規制されたリビングポリマーが生成することにより、マクロマーやブロックポリマーを工業的に有利に製造することができるスチレン類のリビング重合による製造方法に関するものである。</p> <p>【0002】</p>	<p>【発明が解決しようとする課題】スチレン類のラジカル重合において、重合時間とともに分子量が増大することは、分子量の制御をしやすくし、末端官能基の導入や、マクロマーの生成、完全なブロック共重合体を製造する上で産業上重要であるが、これまで、スチレンのラジカル重合法においては十分に達成されていなかった。本発明者らは鋭意検討した結果、特定の開始剤系を用いることによって可能になることを見いだし本発明を完成した。本発明は生成ポリマーの分子量が規制できるスチレン類の新規なリビング重合による製造方法を提供するものである。</p> <p>【0004】</p>
<p>【従来の技術】スチレンを付加重合させてポリスチレンを製造する方法は工業的に行われていることはよく知られている。スチレンの付加重合には、生長種の種類によってカチオン重合、アニオン重合、ラジカル重合により、重合が進行する。このうち、ラジカル重合が工業的に最も広く用いられている。ラジカル重合は、一般に、ラジカル発生剤を重合開始剤としてスチレン類の連鎖を開始させ、それに続く成長反応により、重合させるもの</p> $A_1 L_1 L_2 L_3$	<p>20</p> <p>(A) 周期律表第8族金属錯体、(B) 下記一般式(1)</p> <p>(1)</p>
<p>(L_1、L_2及びL_3は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基及びハロゲン原子から選ばれたものであり、互いに同一でも異なってもよい)で表す</p> $C X_1 X_2 X_3 X_4$ <p>(式中、X_1はハロゲン原子を示し、X_2、X_3及びX_4はそれぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アリール基及びヘテロ原子を有する有機基からなる群から選ば</p> $R S O_2 X$	<p>◆される化合物、並びに、(C) 下記一般式(2)で表される化合物及び/又は下記一般式(3)で表される化合物、</p> <p>(2)</p> <p>*れるものを示し、互いに同一でも異なってもよい)で表される化合物、</p> <p>(3)</p>
<p>(式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子を示す)で表されるハロゲン化スルホニル化合物、からなる重合開始剤の存在下に、スチレン類を重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法、を要旨とするものである。</p> <p>【0005】</p> <p>【発明の実施の形態】以下に、本発明につき詳細に説明する。周期律表第8族金属錯体の金属の種類としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、</p>	<p>30</p> <p>パラジウム、白金等を挙げることができるが、これらの中でも、特に、ルテニウムが好ましい。</p> <p>【0006】これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等の炭素数18～54のトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等の炭素数3～18のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスファイト等のトリアリールホスファイト、ビビリジン、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原</p> <p>50</p>

(3)

特開平9-208616

3

子、一酸化炭素等を好ましい例として挙げることができ、特にトリフェニルホスフィンが好ましい。

【0007】金属錯体の具体例として、例えば、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム等を挙げることが出来、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムが好ましい。

【0008】前記一般式(1)で表される化合物中のL₁、L₂及びL₃について、アルキル基としては、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含んでいてもよく、炭素数1~6のものが好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。アリール基としては炭素数6~18のものが好ましく、フェニル基やナフチル基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1~6のアルコキシ基を挙げることができる。アリロキシ基としては、芳香環上に置換基、例えば、1~5個の、炭素数1~5のアルキル基を有していてもよく、具体的には、フェノキシ基やナフトキシ基のほか、2、6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基等を挙げることができる。

【0009】特に好ましい化合物としては、トリイソプロポキシアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等を挙げることができる。また、前記一般式(2)で表される化合物について詳細に説明すると、X₁はハロゲン原子であり、ヨウ素、臭素及び塩素から選ばれたハロゲンが好ましい。X₂、X₃及びX₄について、ハロゲン原子としては、ヨウ素、臭素、塩素から選ばれたものが好ましい。アルキル基としては、炭素数1~8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~18のものが好ましい。ヘテロ原子を有する有機基としては、酸素、窒素、イオウ等をヘテロ原子として含む炭素数1~10の有機基であり、エステルやケトン、エーテル・チオエステル、チオケトン、チオエーテル、イミン、アミド結合等を有するものが挙げられる。

【0010】これらの具体的な化合物として、四塩化炭素、プロモトリクロロメタン、1-フェニルエチルブロミド、2-ブプロモ酪酸エチル、塩化メチル、塩化エチル、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリプロモエタン、ジクロロジプロモメタン等を挙げることができる。これらの中でも、四塩化炭素、プロモトリクロロメタン、1-フェニルエチルブロミド及び2-ブプロモ酪酸エチルが好ましく用いられる。

【0011】また、前記一般式(3)で表されるハロゲン化スルホニル化合物について詳細に説明すると、Rは、通常、炭素数1~10のアルキル基、あるいは炭素

4

数6~18のアリール基から選ばれるものであり、フェニル基が特に好ましい。Xはヨウ素、塩素、臭素等が挙げられるが、塩素が特に好ましい。好ましい化合物としては、ベンゼンスルホニルクロリド、p-クロロベンゼンスルホニルクロリド、p-メチルベンゼンスルホニルクロリド、p-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、メタンスルホニルクロリド等が挙げられる。特にベンゼンスルホニルクロリドが好ましい。

【0012】本発明方法は、スチレン類の重合反応に適用される。スチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-クロロスチレン等が挙げられる。特にスチレンが好ましい。本発明においてモノマーの初期濃度は、重合反応物中の濃度として、0.1~10モル/l 好ましくは0.3~5モル/l の範囲である。

【0013】周期律表第8族金属錯体の濃度としては、金属原子のモル数として、重合反応物中の濃度として、0.1~100ミリモル/l、好ましくは5~50ミリモル/l の範囲であり、一般式(1)のアルミニウム化合物の濃度は、同様にAl原子のモル数として、1~200ミリモル/l、好ましくは10~100ミリモル/l の範囲である。一般式(2)の化合物及び(3)の化合物は同様に、合計で、1~100ミリモル/l の範囲で用いられる。

【0014】第8族金属錯体(金属原子換算)に対する一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の合計のモル数の比としては、通常、0.1~100の範囲、より好ましくは1~10の範囲である。また、一般式(1)で表されるアルミニウム化合物に対する一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の合計のモル数の比としては、通常、0.05~5の範囲、より好ましくは0.2~2の範囲である。

【0015】重合反応の開始に際しては、通常、窒素等の不活性気体の雰囲気下に反応容器にモノマー、後述するような溶媒及び(C)からなる混合物を調製し、これに(A)及び(B)を加えるのが好ましい。これらの混合物を加熱すれば、重合が開始する。

【0016】重合温度としては、特に規定されるものではないが、通常25℃~150℃でおこなう。中でも80℃~120℃が好ましい。重合時間は通常数時間~数十時間を必要とし、分子量に応じて決定すればよい。即ち、本発明においては、モノマー/開始剤の比率を適宜選択するなどして、重合率で数平均分子量を制御することができるので所望の分子量になるように重合時間を設定してやればよい。

【0017】重合溶媒としては、炭化水素化合物たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素を用い

5

ることができる。特にトルエン及びキシレンが好ましい。無論、無溶媒（塊状：バルク）で重合反応させることもできる。重合終了は、重合系を0℃以下に冷却し、メタノールのようなアルコール類を添加して反応を停止する。ついで吸着剤により金属成分を除去した後、反応後水等で洗浄し、モノマーと溶媒を蒸発させることによって、ポリスチレン類を回収することができる。

【0018】本発明においては、特定の重合開始剤の存在下にスチレンを重合させることにより、時間とともに重合率が增大しそれに伴って、分子量は向上する。また、得られたポリスチレンの数平均分子量（Mn）は、モノマー／開始剤（特に（C）成分）のモル比と重合率で規制することができる。更に、重合が概ね終了した時点で新規にモノマーを添加するとさらに分子量が増大するので、分子量の調整を行うこともできる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。操作はすべて、乾燥窒素ガス雰囲気下で行い、試薬類は注射器で採取し、反応系に添加した。重合溶媒及びモノマー（スチレン類）は蒸留によって精製した後、窒素ガスの吹き込みにより、脱酸素して使用した。

【0020】実施例1

スチレン2.75ml（24ミリモル）、四塩化炭素0.0232ml（0.24ミリモル、及びテトラヒドロナフタリン0.584mlをナス型フラスコに採取し、均一に混合した後、この混合液に、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）の25mMトルエン溶液4.80ml（0.12ミリモル）、ついで、トリイソプロポキシアルミニウムの125mMトルエン溶液3.84ml（0.48ミリモル）を25℃で添加して均一に混合し、これを1.8mlずつ試験管に封管し、100℃で加温して重合反応を開始させた。

【0021】反応時間が7.5時間を経過した時点において、重合反応系を-78℃に冷却して、重合の停止を行い、反応溶液を調べた。得られた反応溶液中のスチレンモノマーを、テトラヒドロナフタリンを内部標準として、ガスクロマトグラフィー法にて分析したところ、スチレンの重合率は18%であった。また、反応液中に得られたポリスチレンのMnは、3500であった。

【0022】なお、上記のMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC法）を用い、次の条件で測定したものである。

カラム：ショウデックス K-802、803、804（昭和電工（株）社製）

溶媒：クロロホルム

温度：25℃

流速：1ml/分

【0023】実施例2

(4)

特開平9-208616

6

実施例1において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、31時間経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応溶液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率82%、Mn6400であった。

【0024】実施例3

実施例1において、四塩化炭素に代えて、プロモトリクロエタンを用いたほかは同様にして重合反応を開始させた。反応時間が4時間を経過した時点において、重合反応系を-78℃に冷却して重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応溶液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率21%、Mn2700であった。

【0025】実施例4

実施例3において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、29時間を経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率83%、Mn6800であった。

【0026】実施例5

実施例1において、四塩化炭素に代えて、エチル-2-プロモイソブチレートを用いたほかは同様にして重合反応を開始させた。反応時間が18時間を経過した時点において、重合反応系を-78℃に冷却して重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応溶液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率73%、Mn6000であった。

【0027】実施例6

実施例5において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、67時間を経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率94%、Mn9000であった。

【0028】実施例7

スチレン5.50ml（48ミリモル）、1-プロモエチルベンゼンの1Mトルエン溶液0.48ml（0.48ミリモル）、テトラヒドロナフタリン2.42ml及びトルエン4.98mlをナス型フラスコに採取し、均一に混合した後、この混合液に、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）の25mMトルエン溶液9.60ml（0.24ミリモル）、ついで、トリイソブチルアルミニウムの0.94Mトルエン溶液1.02ml（0.86ミリモル）を25℃で添加してよく振り混ぜ、これを2.0mlずつ試験管に封管し、100℃に加温して重合反応を開始させた。

【0029】反応時間が34時間を経過した時点において、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例

50

(5)

特開平9-208616

7

1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率45%、Mn3000であった。

【0030】実施例8

実施例7において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、358時間を経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率80%、Mn4200であった。

【0031】実施例9

スチレン3.67ml(32ミリモル)、ベンゼンスルホニルクロリド0.0410ml(0.32ミリモル)及びチトラヒドロナフタリン2.29mlをナス型フラスコに採取し、均一に混合した後、この混合液に、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルチニウム(I)の17.17mMトルエン溶液9.32ml(0.16ミリモル)、ついで、トリイソブチルアルミニウムの0.94Mトルエン溶液1.02ml(0.96ミリモル)を25℃で添加してよく振り混ぜ、これを1.8mlずつ試験管に封管し、100℃に加温して重合反応を開始させた。

【0032】反応時間が16時間を経過した時点において、-78℃に重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率43%、Mn12700であった。

【0033】実施例10

実施例9において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、144時間を経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチ

8

レンのMnを調べた結果、スチレンの重合率78%、Mn22000であった。

【0034】比較例1

スチレン1.146ml(10ミリモル)、プロモベンゼン0.254ml及びトルエン2.54mlをシュリンク管に採取し、均一に混合した後、この混合液にアジビスイソブチロニトリルの181mMのトルエン溶液1.0ml(0.181ミリモル)を25℃で添加して均一に混合し、これを60℃に加温して重合反応を開始させた。

【0035】反応時間が8時間を経過した時点において、重合反応系を-78℃に冷却して、重合の停止を行い、反応溶液を調べた。得られた反応溶液中のスチレンモノマーを、プロモベンゼンを内部標準として、ガスクロマトグラフィー法にて分析したところ、スチレンの重合率は28%であった。また、反応液中に得られたポリスチレンのMnは、11500であった。

【0036】比較例2

比較例1において、反応時間を変更した以外は同様に行った。即ち、反応時間が51時間を経過した時点で、重合反応系を冷却して、重合の停止を行い、実施例1におけるのと同様にして反応液を得、スチレンの重合率及びポリスチレンのMnを調べた結果、スチレンの重合率74%、Mn9000であった。以上の結果から、本発明の製造方法によれば、重合率に応じて分子量を制御したスチレン系重合体を得ることができる。

【0037】

【発明の効果】本発明による開始剤系を用いれば、生成ポリマーの分子量が制御しやすく、スチレン類を工業的に有利にリビング重合させてスチレン系重合体を製造することができる。

10

20

30

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208616

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C08F 4/70
C08F 12/04

(21)Application number : 08-015231

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 31.01.1996

(72)Inventor : SAWAMOTO MITSUO
UEGAKITO MASAMI
KOTANI YUZO

(54) PREPARATION OF STYRENE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for preparing a styrene polymer which enables the mol.wt. of a resultant polymer to be easily regulated by polymerizing a styrene compd. in the presence of a polymn. initiator comprising a complex of a group 8 metal of the periodic table, a specified aluminum compd., and a halogenated compd.



SOLUTION: A polymn. initiator comprising a complex (A) of a group 8 metal of the periodic table [e.g. dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium], an aluminum compd. (B) represented by formula I (wherein L1, L2, and L3 represent an alkyl, an alkoxy, an aryl, an aryloxy, or a halogen) (e.g. triisopropoxyaluminum), and a compd. (C) represented by formula II (wherein X1 represents a halogen; and X2, X3, and X4 represent a halogen, H, an alkyl, an aryl, or an org. group contg. a hetero atom) (e.g. carbon tetrachloride) and/or a halogenated sulfonyl compd. represented by formula III (wherein R represents a hydrocarbon; and X represents a halogen) (e.g. benzenesulfonyl chloride) is prepd. A styrene compd. is polymerized in the presence of this polymn. initiator to obtain a styrene polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and RCPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(Claim(s))

(Claim 1) (B) following (A) and B Resch (C).

(A) The 8th group metal complex of the periodic table, the (B) following general formula (1)
AL1L2L3 (1)

(— L1 and L2 — and — L3 is chosen from an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an
one ROXSHI radical, and a halogen atom, and even if mutually the same, it may differ —) —
compound expressed with the compound and/or the following general formula (3) which are
expressed with the (C) following general formula (2) to the compound expressed and a list CX
1X2XSXA (2)

R is the compound expressed with (X1) showing a halogen atom among a formula, and X2, X3, and
X4 showing what chosen from the group which consists of an organic radical which has a halogen
atom, a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, and a hetero atom, respectively, and
differing even if mutually the same). RSO2X (3)
the halogenation sulfonyl compound expressed with (R shows a hydrocarbon group among a
formula and X shows a halogen atom) — since — the manufacture approach of the styrene
system polymer characterized by carrying out the polymerization of the styrene to the bottom of
existence of the beginning polymerization initiator.

[Translation done.]

<https://www4.ipdlncpi.go.jp/cgi-bin/translation.cgi?cfile=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.jp/2005/11/17>

NOTICES

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. Where shown the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach by the new living polymerization of styrene. More, when the living polymer by which molecular weight was regulated by the detail generates, it is related with the manufacture approach by the living polymerization of the styrene which can manufacture macromer and block polymer advantageously industrially.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known well that the method of carrying out the addition polymerization of the styrene and manufacturing polystyrene is performed industrially. In the addition polymerization of styrene, a polymerization advances by cationic polymerization, anionic polymerization, and the radical polymerization according to the class of growth kind. Among these, the radical polymerization is used industrial most widely. The chain of styrene was made to start by making a radical generating agent into a polymerization initiator, generally, by the growth reaction following it, although a polymerization is carried out, the growth and tended to cause side reaction, such as a polymerization halt, migration, and recombination, for the inevitability of a free radical, therefore control of molecular weight was difficult for the radical polymerization.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the radical polymerization of styrene, although it was important on industry that molecular weight increases with polymerization time amount when making molecular weight easy to control and manufacturing installation of an and functional group, generation of macromer, and a perfect block copolymer. In the radical polymerization method of styrene, it was not fully obtained until now. As a result of inquiring wholeheartedly, by using a specific initiator system, this invention persons found out becoming possible and completed this invention. This invention offers the manufacture approach by the new living polymerization of the styrene which can regulate the molecular weight of a generation polymer.

[0004]

[Means for Solving the Problem] (B) following (A) and B That is, this invention reaches (C).
(A) The 8th group metal complex of the periodic table, the (B) following general formula (1) $ML_2L_2L_2$ (1)
(— L1 and L2 — and — L3 is chosen from an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an amide ROKISHI radical, and a halogen atom, and even if mutually the same, K may differ —)
— compound expressed with the compound and/or the following general formula (2) which are expressed with the (C) following general formula (2) in the compound expressed and a list CX $12X2X3X4$ (2)

It is the compound expressed with (X1) showing a halogen atom among a formula, and X2, X3, and X4 showing what chosen from the group which consists of an organic radical which has a halogen atom, a hydrocarbon atom, an alkyl group, an aryl group, and a hetero atom, respectively, and differing even if mutually the same). RSOX2 (X)
the halogenated sulfonyl compound expressed with (R shows a hydrocarbon group among a

formula and X shows a halogen atom) — since — let the manufacture approach of the styrene system polymer characterized by carrying out the polymerization of the styrene to the bottom of existence of the becoming polymerization initiator be a summary.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Below, it explains per this invention at a detail. As a class of metal of the 8th group metal metal complex of a periodic table, although iron, cobalt, nickel, ruthenium, a rhodium, palladium, platinum, etc. can be mentioned, a ruthenium is desirable especially also in these.

[0006] As a ligand which configures to three metals and forms a complex, for example, halogen atoms, such as thioether phosphine, such as trialkylphosphine of the carbon numbers 3-10, such as a thioether phosphine of the carbon numbers 18-54, such as triphenyl phosphine and a TORINAFU chel phosphine, a triethyl phosphine, and tributyl phosphine, and triphenyl phosphine, a bisphosphine, a bromine, and a chlorine, a carbon monoxide, etc. can be mentioned as a desirable example, and especially triphenyl phosphine is desirable.

[0007] As an example of a metal complex, for example, a dichloro bis (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro bis (tributyl phosphine) ruthenium, etc. can be mentioned, especially a dichloro bis (triphenyl phosphine) ruthenium is desirable.

[0008] As an alkyl group, hetero atoms, such as oxygen, nitrogen, and sulfur, may be included and the thing of carbon numbers 1-6 is desirable about L1, L2, and L3 in the compound expressed with the acid general formula (1). Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, t-butyl, etc. can be mentioned. As an aryl group, the thing of carbon numbers 6-18 is desirable, and can mention a phenyl group and a naphthyl group. As an alkoxy group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-6, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As an amide ROKISHI radical, on a ring, you may have the alkyl group of the carbon numbers 1-5 of a substituent, for example, 1-5 pieces, and, specifically, a 2 and 6-8 t-butyl phenoxy group etc. can be mentioned other than a phenoxy group or a naphthoxy radical.

[0009] As a desirable compound, triisopropyl aluminum, triisobutyl aluminum, etc. can be mentioned especially. Moreover, when the compound expressed with acid general formula (2) is explained to a detail, X1 is a halogen atom and its halogen chosen from iodine, a bromine, and chlorine is desirable. As a halogen atom, what is chosen from iodine, a bromine, and chlorine is desirable about X2, X3, and X4. As an alkyl group, the thing of carbon numbers 1-8 is desirable, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, n-butyl, etc. are mentioned. Moreover, as an aryl group, the thing of the carbon numbers 6-18, such as a phenyl group and a naphthyl group, is desirable. As an organic radical which has a hetero atom, it is the organic radical of the carbon numbers 1-10 which contains oxygen, nitrogen, sulfur, etc. as a hetero atom, and what has ester, a lactone and other thioester, a thioester, a thioether, an amine, amide association, etc. is mentioned.

[0010] As these concrete compounds, a carbon tetrachloride, BUROMO trichloromethane, 1-phenylethyl bromide, 2-BUROMO ethyl butylate, a methyl chloride, an ethyl chloride, 1,1,1-trichloroethane, 1 and 1, 1-TORIBUROMO ethane, dichloro dibromomethane, etc. can be mentioned. Also in these, a carbon tetrachloride, BUROMO trichloromethane, 1-phenylethyl bromide, and 2-BUROMO ethyl butylate are used preferably.

[0011] Moreover, when the halogenated sulfonyl compound expressed with acid general formula (2) is explained to a detail, R is chosen from the alkyl group of carbon numbers 1-10, or the aryl group of carbon numbers 6-18, and especially its phenyl group is usually desirable. Although iodine, chlorine, a bromine, etc. are mentioned, especially chlorine of X is desirable. As a desirable compound, BENSEN sulfonyl chloride, p-chlorobenzene sulfonyl chloride, p-methylbenzene sulfonyl chloride, p-methoxybenzene sulfonyl chloride, methoxy sulfonyl chloride, etc. are mentioned. Especially benzenesulfonyl chloride is desirable.

[0012] This invention approach is applied to the polymerization reaction of styrene. As styrene, styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-t-butyl styrene, o-t-butyl styrene, p-chloro styrene, etc. are mentioned. Especially styrene is desirable. Solving to this invention, the initial concentration of a monomer is 0.1-10 mol/L, as concentration in a polymerization reaction

http://www4ipdncip1.jp/cst-bin/vrn_web.cgi_ejle

2005/11/17

http://www4ipdncip1.jp/cst-bin/vrn_web.cgi_ejle

2005/11/17

JP-09-208616A [DETAILED DESCRIPTION]

3/5 ページ

object, it is the range of 0.2-5 mol/L preferably.

[0013] As the concentration of the 8th group metal complex of the periodic table — the mol of a metal atom — as a number — as the concentration in a polymerization reaction object — 0.1 to 100 millimol/L — desirable — the range of 5 — 50 millimol/L — it is — the concentration of the aluminum compound of a general formula (1) — the same — the mol of aluminum atom — as a number — 1 — 200 millimol/L — it is the range of 10 — 100 millimol/L preferably. Similarly, the compound of a general formula (2) and the compound of (2) are the same total, and are used in the range of 1 — 100 millimol/L.

[0014] The mol of the sum total of a compound expressed with the compound and general formula (3) which are expressed with the general formula (2) to the 8th group metal complex (metal atom conversion) — as the ratio of a number — usually — the range of 0.1-100 — it is the range of 1-10 more preferably. Moreover, the mol of the sum total of a compound expressed with the compound and general formula (3) which are expressed with the general formula (2) to the aluminum compound expressed with a general formula (1) — as the ratio of a number — usually — the range of 0.05-5 — it is the range of 0.2-2 more preferably.

[0015] It is desirable to usually prepare the mixture which becomes a reaction container from a monomer, a solvent which is mentioned later, and (C) under the ambient atmosphere of inert gas, such as nitrogen, on the occasion of initiation of a polymerization reaction, and to add (A) and (B) to this. If such mixture is warmed, a polymerization will begin.

[0016] Although there is nothing especially as polymerization temperature what is specified, it usually carries out at 25 degrees C — 150 degrees C. It is 60 degrees C — 120 degrees C especially. It is desirable. Polymerization time amount usually needs several hours — dozens of hours, and should just decide on them according to molecular weight. Namely, what is necessary is to choose the ratio of a monomer/initiator suitably, and just to set up polymerization time amount in this invention, so that it may become desired molecular weight close number average molecular weight is controllable by conversion.

[0017] As a polymerization solvent, alicyclic group hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbon solvents, such as a hydrocarbon compound, for example, benzene, toluene, and a xylene, and a methylcyclohexane, can be used. Especially toluene and a xylene are desirable. Of course, a polymerization reaction can be carried out with a non-solvent (massive: bulk). Polymerization termination cools a polymerization system at 0 degree C or less, adds alcohol like a methanol, and suspends a reaction. Subsequently, after an adsorbent removes a metal component, polystyrene is recoverable by the water after a reaction etc. washing and evaporating a monomer and a solvent.

[0018] In this invention, by carrying out the polymerization of the styrene to the bottom of existence of a specific polymerization initiator, conversion increases and molecular weight improves in connection with it with time amount. Moreover, the number average molecular weight (Mn) of the obtained polystyrene is controllable by the mole ratio and conversion of a monomer/initiator (especially (C) component). Furthermore, since molecular weight will increase further if a monomer is newly added when a polymerization is completed in general, molecular weight can also be adjusted.

[0019]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited by these examples unless the summary is exceeded. All operation was performed under deaeration nitrogen-gas—uniphase mind, reagents were extracted with the syringe and it was added to the system of reaction. After distillation refined the polymerization solvent and the monomer (styrene), they were deaerated and used by the environment of nitrogen gas.

[0020] Example 1 styrene 2.75ml (24 millimol), 0.0232ml (0.24 millimol) of carbon tetrachloride. And tetrahydrofuran 0.584ml is extracted in an eggplant mold flask. After mixing to homogeneity, into this mixed liquor 4.90ml (0.12 millimol) of 25mM toluene solutions of a dichloro bis (triphenyl phosphine) ruthenium (D) subsequently 0.84ml (0.48 millimol) of 125mM toluene solutions of triisopropyl aluminum was added at 25 degrees C, and it mixed to homogeneity, carried out the sealed tube of this 1.8ml at a time to the test tube, it warmed at 100 degrees C,

and the polymerization reaction was made to start.

[0021] When reaction time passed 7.5 hours, the polymerization reaction system was cooled at -78 degrees C, the polymerization was suspended, and the reaction solution was investigated. The conversion of styrene was 75% when the styrene monomer in the obtained reaction solution was analyzed by the gas chromatography method by making tetrahydrofuran into an internal standard. Moreover, Mn of the polystyrene obtained in reaction mixture was 3500.

[0022] In addition, above-mentioned Mn — gel permeation chromatography FURAFU — and measures the following condition using low (the GPC method).
Column: Shodex 803 K-802, 804 (Shodex Otsuka [K.K.] K.K. make)
Solvent: chloroform temperature: The 25 degrees-C rate of flow: A part for 1ml/[0023] In example 2 example 1, it carried out similarly except having changed reaction time. That is, when 31 hours passed, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining a reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 82% of conversion of styrene, and Mn6400.

[0024] Replaced with the carbon tetrachloride, and BUROMO trichloromethane was used, and also the polymerization reaction was made to start similarly in example 3 example 1. When reaction time passed 4 hours, as a result of cooling a polymerization reaction system at -78 degrees C, suspending a polymerization, obtaining a reaction solution similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 21% of conversion of styrene, and Mn2700.

[0025] In example 6 example 3, it carried out similarly except having changed reaction time. That is, when 28 hours passed, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining a reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 83% of conversion of styrene, and Mn6800.

[0026] Replaced with the carbon tetrachloride, and ethyl-2-BUROMO iso butyrate was used, and also the polymerization reaction was made to start similarly in example 5 example 1. When reaction time passed 18 hours, as a result of cooling a polymerization reaction system at -78 degrees C, suspending a polymerization, obtaining a reaction solution similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 73% of conversion of styrene, and Mn6000.

[0027] In example 6 example 5, it carried out similarly except having changed reaction time. That is, when 67 hours passed, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining a reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 94% of conversion of styrene, and Mn9000.

[0028] Example 7 styrene 5.50ml (48 millimol), 0.48ml (0.48 millimol) of 1M toluene solutions of 1-BUROMO ethylbenzene, Tetrahydrofuran 2.40ml and toluene 4.90ml are extracted in an eggplant mold flask. After mixing to homogeneity, into this mixed liquor 9.80ml (0.24 millimol) of 25mM toluene solutions of a dichloro bis (triphenyl phosphine) ruthenium (D) subsequently 1.02ml (0.96 millimol) of 0.94M toluene solutions of triisobutylaluminum could be added at 25 degrees C, and it shook carried out the sealed tube of this 2.0ml at a time to the test tube, it warmed at 100 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0029] When reaction time passed 24 hours, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining a reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 45% of conversion of styrene, and Mn2000.

[0030] In example 8 example 7, it carried out similarly except having changed reaction time. That is, when 358 hours passed, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining a reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 80% of conversion of styrene, and Mn4200.

[0031] Example 9 styrene 3.67ml (32 millimol), benzenesulfonyl chloride 0.0410ml (0.32 millimol).

and tetrahydrophthalene 2.29ml are extracted in an eppendorf mold flask. After mixing to homogeneity, into this mixed liquor 0.32ml (0.18 millimol) of 17.17mM toluene solutions of a dichloro tris (triphenyl phosphine) rhenium (II) subsequently 1.02ml (0.39 millimol) of 0.94M toluene solutions of triisobutylaluminum could be added at 25 degrees C, and it shook, carried out the sealed tube of this 1.6ml at a time to the test tube, it warmed at 100 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0032] When reaction time passed 18 hours, as a result of cooling a polymerization reaction system at -78 degrees C, suspending a polymerization, obtaining reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 43% of conversion of styrene, and Mn12700.

[0033] In example 10 example 9, it carried out similarly except having changed reaction time.

That is, when 144 hours passed, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 78% of conversion of styrene, and Mn22000.

[0034] After extracting example of comparison 1 styrene 1.146ml (10 millimol), bromobenzene 0.254ml, and toluene 2.54ml in shrink tubing and mixing to homogeneity, 1.0ml (0.181 millimol) of toluene solutions of 181mM(e) of azobisisobutyronitrile was added at 25 degrees C into this mixed liquor, it mixed to homogeneity, this was warmed at 60 degrees C, and the polymerization reaction was made to start.

[0035] When reaction time passed 8 hours, the polymerization reaction system was cooled at -78 degrees C, the polymerization was suspended, and the reaction solution was investigated. The conversion of styrene was 28% when the styrene monomer in the obtained reaction solution was analyzed by the gas chromatography method by making a bromobenzene into an internal standard. Moreover, Mn of the polystyrene obtained in reaction mixture was 11500.

[0036] In the example 1 of example of comparison 2 comparison, it carried out similarly except having changed reaction time. That is, when reaction time passed 81 hours, as a result of cooling a polymerization reaction system, suspending a polymerization, obtaining reaction mixture similarly in an example 1 and investigating the conversion of styrene, and Mn of polystyrene, they were 74% of conversion of styrene, and Mn9000. According to the manufacture approach of this invention, the styrene system polymer which controlled molecular weight according to conversion can be obtained from the above result.

[0037]

[Effect of the invention] If the initiator system by this invention is used, it can be easy to control the molecular weight of a generation polymer, living polymerization of the styrene can be carried out advantageously industrially, and a styrene system polymer can be manufactured.

[Translation done]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.